

D3

Positive electrode active material, non-aqueous electrolyte secondary cell and its mfg. method

Patent number: CN1324120
 Publication date: 2001-11-28
 Inventor: YOSUKE HOSOTANI (JP)
 Applicant: SONY CORP (JP)
 Classification:
 - international: H01M4/48; H01M4/58; H01M10/38
 - european:
 Application number: CN20010117736 20010511
 Priority number(s): JP20000139152 20000511

Also published as:

EP1154503 (A1)
 US6805996 (B2)
 US2002037456 (A)
 JP2001319652 (A)

Abstract not available for CN1324120

Abstract of corresponding document: EP1154503

A non-aqueous electrolyte cell having improved cyclic characteristics at elevated temperatures. The non-aqueous electrolyte cell includes a positive electrode, a negative electrode and a non-aqueous electrolyte. The positive electrode contains, as a positive electrode active material, a lithium transition metal composite oxide represented by the general formula $\text{LiCo}_x\text{AyB}_z\text{O}_2$ where A denotes at least one selected from the group consisting of Al, Cr, V, Mn and Fe, B denotes at least one selected from the group consisting of Mg and Ca and x, y and z are such that $0.9 \leq x < 1$, $0.001 \leq y \leq 0.05$ and $0.001 < z < 0.05$.

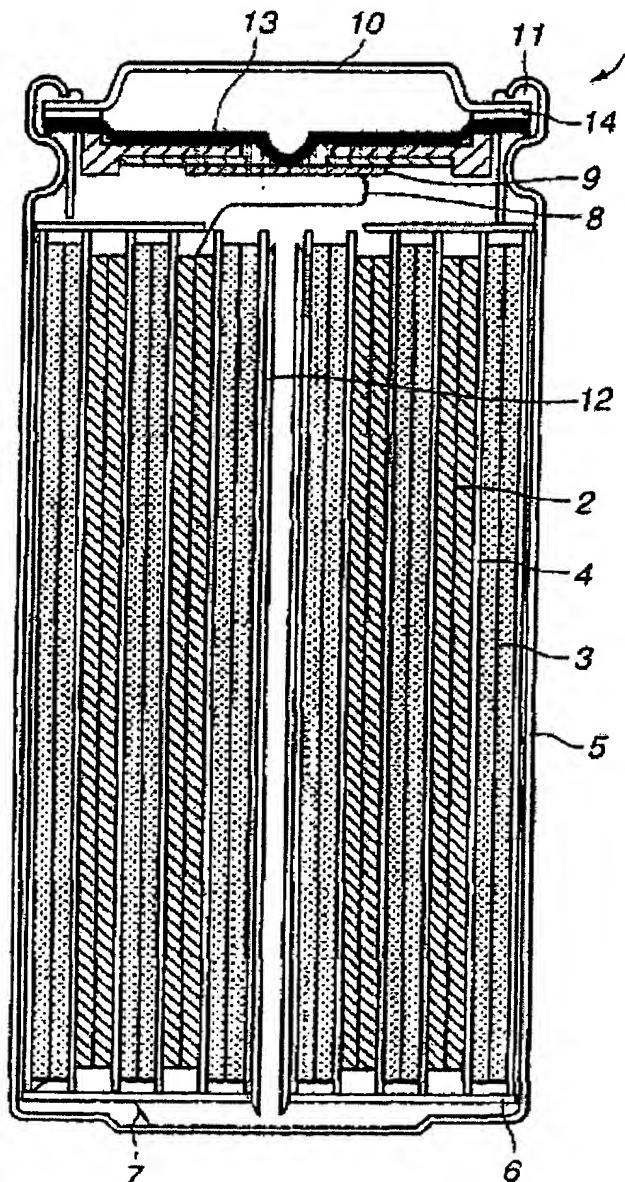


FIG.1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/48

H01M 4/58 H01M 10/38

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01117736.5

[43] 公开日 2001 年 11 月 28 日

[11] 公开号 CN 1324120A

[22] 申请日 2001.5.11 [21] 申请号 01117736.5

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

[30] 优先权

代理人 段承恩

[32] 2000.5.11 [33] JP [31] 139152/2000

[71] 申请人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 细谷洋介

权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 正极活性材料、非水电解质二次电池及其
制备方法

[57] 摘要

一种具有改进高温循环特性的非水电解质电池。该
非水电解质电池包括正极、负极和非水电解质。正极包
含作为正极活性材料的锂过渡金属复合氧化物，该复合
氧化物表示成通式 $LiCo_xA_yB_zO_2$ ，这里 A 代表从 Al、Cr、
V、Mn 和 Fe 构成组中选择的至少一种，B 代表从 Mg 和
Ca 构成组中选择的至少一种，以及 x, y 和 z 是 $0.9 \leq x <$
 $1, 0.001 \leq y \leq 0.05$ 和 $0.001 \leq z \leq 0.05$ 。

ISSN 1008-4274

THIS PAGE BLANK (USPTO)

状，例如薄型或大型。

例子

此后参照用于证实本发明效果的例子和对比例子来说明本发明。
对铝替代数量的检测

在下面样品 1-8 中，使用被 Al 和 Mg 替代部分钴的锂过渡金属复合氧化物作为正极活性材料，制备非水电解质电池，改变 Al 比例并且评估由此制造的电池特性。

样品 1

首先，以 Li: Co: Al: Mg 摩尔比 1.02: 0.989: 0.001: 0.01 混合市售碳酸锂、氢氧化铝和碳酸镁。把所得混合物放入氧化铝坩埚中并在干燥气氛中烧结。通过原子吸收分析定量分析所制造粉末，由该分析确认该组分为 $\text{LiCo}_{0.989}\text{Al}_{0.001}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 。把该粉末放入 X-射线衍射仪，结果证实所得衍射图类似于 International Centre For Diffraction Data (ICCD) 的 36-1004 中 LiCoO_2 的图谱，该粉末形成与 LiCoO_2 类似的层状结构。把上述制备的 86wt% 正极活性材料、作为导电剂的 10wt% 石墨和作为粘合剂的 4wt% 聚偏氟乙烯 (PVdF) 混合在一起并分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中形成正极混合物膏。膏涂覆在厚 20 μm 的带状铝箔的两个表面上，并就地干燥。用辊压机挤压所得产品制造带状正极。测量该正极的压实密度，发现是 3.2 g/cm^3 。

为制备负极，把 10wt% PVdF 与 90wt% 的人造颗粒石墨混合。所得混合物分散在 NMP 中形成负极混合膏，然后把膏涂覆在厚 10 μm 的铜箔的两个表面上。干燥所得产品并用辊压机挤压形成带状负极。

通过其间插有微孔聚丙烯膜相互层叠上述制备的带状正极和负极，并且螺旋卷绕几圈，完成卷绕电极单元。该电极单元容纳在镀镍的铁电池壳中并且绝缘板放置在电极单元的上下表面每个上。铝正极引线从正极集电体引出并焊接到安全阀的凸部，安全阀电连接到电池盖，同时镍负极引线从负极集电体引出并焊接到电池壳的底部。

至于电解质溶液，以浓度 1 mol/cm^3 把 LiPF_6 加入体积混合比 1: 1 的碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合溶液中，制备非水电解质溶液。

01-05-11

最后，把电解质溶液注入其中装配有上述电极单元的电池壳中。然后经过绝缘密封垫圈对电池壳捻边以固定安全阀、PTC 元件和电池盖，形成外径 18mm、高 655mm 的圆柱形非水电解质电池。

样品 2

除了以 Li: Co: Al: Mg 摩尔比 1.02: 0.98: 0.01: 0.01 混合碳酸锂、氧化钴、氢氧化铝和碳酸镁之外，以与样品 1同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 作为正极活性材料，以与样品 1同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

样品 3

除了以 Li: Co: Al: Mg 摩尔比 1.02: 0.96: 0.03: 0.01 混合碳酸锂、氧化钴、氢氧化铝和碳酸镁之外，以与样品 1同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.03}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.03}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 作为正极活性材料，以与样品 1同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

样品 4

除了以 Li: Co: Al: Mg 摩尔比 1.02: 0.94: 0.05: 0.01 混合碳酸锂、氧化钴、氢氧化铝和碳酸镁之外，以与样品 1同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.94}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.94}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 作为正极活性材料，以与样品 1同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

样品 5

除了以 Li: Co: Al: Mg 摩尔比 1.02: 0.92: 0.07: 0.01 混合碳酸锂、氧化钴、氢氧化铝和碳酸镁之外，以与样品 1同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 作为正极活性材料，以与样品 1同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

样品 6

除了以 Li: Co: Al: Mg 摩尔比 1.02: 0.89: 0.1: 0.01 混合碳酸

01.05.11

锂、氧化钴、氢氧化铝和碳酸镁之外，以与样品 1同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.89}\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.89}\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 作为正极活性材料，以与样品 1同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

样品 7

除了不使用氢氧化铝，以及以 Li: Co: Mg 摩尔比 $1.02: 0.99: 0.01$ 混合碳酸锂、氧化钴和碳酸镁之外，以与样品 1同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 作为正极活性材料，以与样品 1同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

样品 8

除了不使用氢氧化铝和碳酸镁，以及以 Li: Co 摩尔比 $1.02: 1.0$ 混合碳酸锂和氧化钴之外，以与样品 1同样的方式合成 LiCoO_2 。

使用 LiCoO_2 作为正极活性材料，以与样品 1同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

在环境温度 23°C 、充电电压 4.20V 、充电电流 1000mA 和充电时间 2.5 小时的条件下对上述制备的样品 1-8 的非水电解质电池进行充电并且在放电电流 1500mA 和终端电压 2.75V 的条件下进行放电，检测初始容量（初始放电容量）。初始放电容量与初始充电容量之比作为初始效率。在相同的条件下重复充电/放电，并测量第 100 次循环放电容量，发现相对于初始容量的容量保持比率。在环境温度 50°C 下也进行相同的测量。

样品 1-8 在 23°C 和 50°C 下的初始容量、初始效率和 100 次循环的容量保持率与 Al 和 Mg 的比例一起在表 1 中示出。

表 1

	Al	Mg	初始容量 (mAh)	初始效率 (%)	在 23℃下 100 次循环的容量 保持率 (%)	在 50℃下 100 次循环的容量 保持率 (%)
样品 1	0.001	0.010	1720	95.0	94.0	75.4
样品 2	0.010	0.010	1700	95.0	95.3	81.8
样品 3	0.030	0.010	1680	95.2	95.5	82.2
样品 4	0.030	0.010	1690	94.9	94.4	82.0
样品 5	0.070	0.010	1590	90.3	93.0	73.1
样品 6	0.100	0.010	1470	85.5	92.2	64.9
样品 7	0.000	0.010	1710	95.1	92.5	65.8
样品 8	0.000	0.000	1710	95.0	93.2	72.1

在仅用 Mg 替代部分钴的样品 7 中, 与不替代钴的样品 8 相比, 容量保持率下降, 反之, 在用 Al 和 Mg 替代部分钴的样品 1-4 中, 容量保持率提高, 由此表明室温和高温下的循环特性改进。然而, 在 Al 比例超过 0.05 的样品 5 和 6 中, 不仅初始充电/放电效率而且循环特性降低。由此可见 Al 的添加量 y 为 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 较为理想。

对镁替代数量的检测

在下面样品 9-14 中, 使用被 Al 和 Mg 替代部分钴并改变 Mg 比例的锂过渡金属复合氧化物作为正极活性材料, 制备非水电解质电池, 并且评估由此制造的电池特性。

样品 9

除了以 Li: Co: Al: Mg 摩尔比 1.02: 0.989: 0.01: 0.001 混合碳酸锂、氧化钴、氢氧化铝和碳酸镁之外, 以与样品 1 同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.989}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.989}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ 作为正极活性材料, 以与样品 1 同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

样品 10

除了以 Li: Co: Al: Mg 摩尔比 1.02: 0.96: 0.01: 0.03 混合碳酸锂、氧化钴、氢氧化铝和碳酸镁之外，以与样品 1 同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 作为正极活性材料，以与样品 1 同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

样品 11

除了以 Li: Co: Al: Mg 摩尔比 1.02: 0.94: 0.01: 0.05 混合碳酸锂、氧化钴、氢氧化铝和碳酸镁之外，以与样品 1 同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.94}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.94}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 作为正极活性材料，以与样品 1 同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

样品 12

除了以 Li: Co: Al: Mg 摩尔比 1.02: 0.92: 0.01: 0.07 混合碳酸锂、氧化钴、氢氧化铝和碳酸镁之外，以与样品 1 同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_2$ 作为正极活性材料，以与样品 1 同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

样品 13

除了以 Li: Co: Al: Mg 摩尔比 1.02: 0.89: 0.01: 0.1 混合碳酸锂、氧化钴、氢氧化铝和碳酸镁之外，以与样品 1 同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.89}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.89}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ 作为正极活性材料，以与样品 1 同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

样品 14

除了不使用碳酸镁，以及以 Li: Co: Al 摩尔比 1.02: 0.99: 0.01 混合碳酸锂、氧化钴和氢氧化铝之外，以与样品 1 同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 作为正极活性材料，以与样品 1 同样的方式制备圆柱形非水电解质电池。

样品 9-14 在 23°C 和 50°C 下的初始容量、初始效率和 100 次循环的容量保持率与 Al 和 Mg 的比例一起在表 2 中示出。

表 2

	Al	Mg	初始容量 (mAh)	初始效率 (%)	在 23°C 下 100 次循环的容量 保持率 (%)	在 50°C 下 100 次循环的容量 保持率 (%)
样品 9	0.010	0.001	1690	95.3	95.1	78.9
样品 2	0.010	0.010	1700	95.0	95.3	81.8
样品 10	0.010	0.030	1720	95.2	95.4	80.5
样品 11	0.010	0.050	1710	95.1	94.4	77.2
样品 12	0.010	0.070	1700	95.1	90.1	69.1
样品 13	0.010	0.100	1710	94.9	64.3	63.3
样品 14	0.010	0.000	1700	94.8	93.0	71.5
样品 8	0.000	0.000	1700	95.0	93.2	72.1

在上面表 2 中，也示出了样品 2 和 8 的评估结果。

在仅用 Mg 替代部分钴的样品 14 中，与不替代钴的样品 8 相比，容量保持率下降，然而，在用 Al 和 Mg 替代部分钴的样品 2 和样品 9-11 中，容量保持率提高，由此表明室温和高温下的循环特性改进。然而，在 Mg 比例超过 0.05 的样品 12 和 13 中，不仅初始充电/放电效率而且循环特性降低。由此可见 Al 的添加量 y 为 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 较为理想。

对铬数量的检测

在下面样品 15-20 中，使用被 Cr 和 Mg 替代部分钴并改变 Cr 比例的锂过渡金属复合氧化物作为正极活性材料，制备非水电解质电池，并且评估由此制造的电池特性。

样品 15

除了使用氧化铬替代氢氧化铝，并以 Li: Co: Cr: Mg 摩尔比 1.02: 0.989: 0.001: 0.01 混合碳酸锂、氧化钴、氧化铬和碳酸镁之外，以与样品 1 同样的方式合成 $\text{LiCo}_{0.989}\text{Cr}_{0.001}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 。

使用 $\text{LiCo}_{0.989}\text{Cr}_{0.001}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 作为正极活性材料，以与样品 1 同样的